



Beiersdorf 719-KGB  
6713-200/051

#90460  
5-16-01  
22

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS: PETER GLEICHENHAGEN ET AL.  
SERIAL NO. : 09/814,625  
FILED : March 22, 2001  
FOR : PREPARATION OF ACRYLIC HOT-MELT PRESSURE-SENSITIVE  
ADHESIVES FROM AQUEOUS DISPERSE SYSTEMS  
ART UNIT : To be assigned  
EXAMINER : To be assigned

May 9, 2001

Hon. Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

Transmitted herewith is a certified copy of the following application, the foreign priority of which is being claimed under 35 USC § 119:

<u>Country</u>	<u>Serial Number</u>	<u>Filing Date</u>
Germany	100 15 981.8	March 30, 2000

It is submitted that this certified copy satisfies all of the requirements of 35 USC § 119, and the right of foreign priority should therefore be accorded to the present application.

Respectfully submitted,

NORRIS, MCLAUGHLIN & MARCUS, P.A.

By

Kurt G. Briscoe  
Reg. No. 33,141

220 East 42<sup>nd</sup> Street  
30<sup>th</sup> Floor  
New York, New York 10017  
212-808-0700 (voice)  
212-808-0844 (facsimile)



CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner of Patents, Washington, D.C. 20231, on the date indicated below.

Date

5-9-01

By

  
Kurt G. Briscoe



# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 15 981.8

**Anmeldetag:** 30. März 2000

**Anmelder/Inhaber:** Beiersdorf AG, Hamburg/DE

**Bezeichnung:** Herstellung von Acrylat-Schmelzhaftklebern  
aus wässrigen dispersen Systemen

**IPC:** C 09 J 133/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. März 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Jerofsky

BEIERSDORF AG  
Hamburg

Beschreibung

Herstellung von Acrylat-Schmelzhaftklebern aus wässrigen dispersen Systemen

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind haftklebende schmelzbare Polymere und deren Mischungen, die in wässriger Dispersion ohne Verwendung von Lösemitteln erzeugt werden und nach Entfernen der wässrigen Phase aus der Schmelze beschichtet und vernetzt werden können. Die Erfindung ist eine Fortsetzung der DE 2 455 133.

Hintergrund der Erfindung

Aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen wird für Beschichtungen eine Verringerung des Einsatzes von Lösemitteln in zunehmendem Maße angestrebt. Dies gilt auch für die Herstellung haftklebender Oberflächen. Für diesen Zweck werden zwei grundlegende Verfahren eingesetzt, nämlich die Filmbildung durch Trocknen wässriger Beschichtungen aus Dispersionen oder die Filmbildung aus Polymer-schmelzen.

Beide Verfahrensweisen sind mit Nachteilen behaftet : So stört bei der Trocknung von Beschichtungen aus wässrigen Dispersionen der Erhalt der Emulgatorhüllen bei der Filmbildung aus den von Emulgator umhüllten Dispersionspartikeln. Außerdem wird beim Abdampfen der Wasserphase aus der Beschichtung freier Emulgator mit der Wasserströmung an die Filmoberflächen geschleppt und dort angereichert.

Ersteres verursacht die Empfindlichkeit dieser Filme für das Eindringen von Feuchtigkeit über die vorgegebenen hydrophilen Emulgatorhüllen und die damit verbundene Herabsetzung der inneren Festigkeit dieser Beschichtungen durch Aufnahme von Wasser. Die Anreicherung von Emulgator auf der Oberfläche verursacht eine Schwächung der Filmfestigkeit an der Oberfläche und behindert die Adhäsion.

Beim Einsatz von synthetischen Schmelzhaftklebern ist zu beachten, dass die Herstellung dieser Polymeren im weit überwiegendem Maße mittels Polymerisationen in Lösemitteln abläuft, die anschließend vor der Beschichtung aus dem Polymer verdampft und rückgewonnen werden. Dementsprechend wird die Lösemittelrückgewinnung bei der Beschichtung von Haftklebern auf diese Weise lediglich vor die Beschichtungsstufe verlegt und etwas weniger aufwendig gestaltet als die zur Zeit noch gängige Rückgewinnung aus der Abluft der Trockenkanäle. Das Verfahren ist aber keineswegs als frei von Lösemitteleinsatz zu bezeichnen, zumal das rückgewonnene Lösemittel wegen Verunreinigungen durch Hilfsstoffe aus der Polymerisation nicht in geschlossenem Kreislauf verwendet werden kann, sondern zwischenzeitlich aufgearbeitet werden muss. Beispiele für diese Verfahrensweise werden in der EP Anmeldung 0 621 326 und in der EP 0 436 159 aufgezeigt.

Für die Erzeugung von haftklebenden Beschichtungen mit Schmelzhaftklebern, die durch Polymerisation in wasserbasierten Dispersionen hergestellt werden, sind als Beispiele neben der eingangs erwähnten DE 2 455 133 die US 4 906 421 und US 5,716,669 zu nennen. In diesen Patentschriften wird die Verfahrensweise zur

Entfernung der Wasserphase mittels speziell gestalteter Extruderschnecken und das anschließende Extrudieren der Dispersion durch eine Breitschlitzdüse beschrieben. Hierzu wird in den US 4 906 421 und US 5 716 669 eine Extrudiertechnik aufgezeigt, bei der das Wasser zwischen den Dispersionsteilchen entfernt wird und eine Filmbildung durch Zusammenlagern der Dispersionspartikel erzielt wird. Über die Zusammensetzung der Dispersionen wird lediglich eine Anzahl gängiger Ausgangsstoffe aufgezählt und ein Konzentrationsbereich des Polymers genannt. Eine Verarbeitung über die molekulardisperse Schmelzphase, in der die einzelnen Poly-

merknetten, wie bei in homogener Phase erzeugten Schmelzhaftklebern üblich, untereinander verschiebbar vorliegen, wird nicht aufgezeigt. In der eingangs genannten DE 2 455 133 wird die Herstellung molekulardisperser, schmelzbarer, in Dispersion erzeugter Haftklebeteilchen beschrieben. So werden als Stabilisierungsmittel für die Polymerisation in Dispersion gängige wasserlösliche Polymere wie Polyvinylalkohol und als Initiatoren die allgemein bekannten durch thermische Spaltung Radikale erzeugenden Substanzen genannt und die wesentliche Qualitätsverbesserung der Haftklebeschichten durch Vernetzung nach der Verfilmung mit energiereicher Strahlung beschrieben.

Bei Polymerdispersionen, die für Haftklebebeschichtungen aus der Schmelze eingesetzt werden sollen, sind aber z.B. die Polymerzusammensetzung, die Polymerkettenverzweigungen, die durchschnittlichen Kettenlängen und die Auswahl eines funktionsfähigen und thermisch hochbelastbaren, Stabilisatorsystems für die Polymerisation von entscheidendem Einfluss auf die Verarbeitungsfähigkeit und die Qualität der erzeugten Produkte.

Viele der im Handel erhältlichen Haftkleberdispersionen, die den wenigen in den oben genannten Patentschriften erwähnten Kriterien entsprechen, sind aus der Schmelze nicht verarbeitbar, da sie beim Abdampfen des Wassers rasch thermisch zu unschmelzbaren Polymeren vernetzen und im Extruder allenfalls nur aufkonzentriert werden können oder nicht molekulardisperse Filmstrukturen, ähnlich denen aus Dispersionen getrockneten Beschichtungen mit den bekannten Nachteilen bilden. Selbst die in der DE 2 455 133 beschriebenen Polymerdispersionen, die mittels Reglern im Polymerisationsgrad abgesenkt sind und dadurch für den Schmelzauftrag besser geeignet sind, verursachen bei der Verarbeitung Schwierigkeiten, da z.B. der als Dispersions-Stabilisator eingesetzte Polyvinylalkohol bei der hohen thermischen Belastung Vernetzungen mit dem Polymer verursacht und damit die „runability“ der Beschichtungsanlage durch Krusten- und Stippenbildung verschlechtert. Ausgelöst wird diese Gelbildung aus Polyvinylalkohol durch die Anwesenheit von funktionellen Gruppen z.B. Estergruppen, die in allen (Meth)acrylatpolymeren anwesend sind. Weitere Emulgatorreste, die nach dem Ab-

filtrieren der Wasserphase zusammen mit Restwasser an den polymeren Dispersionspartikeln haften bleiben, verursachen störende Schaumbildung im Extrusionsprozess.

Einen weiteren Störfaktor bilden die Mikrogele, die sich bei der Polymerisation in wässriger Dispersion normaler Weise bilden, so dass die weit überwiegende Zahl der im Handel erhältlichen Dispersionen von haftklebenden Polymeren nicht oder nur in mehr oder weniger geringen Anteilen schmelzbar und nicht oder nur in disperser Struktur extrudierbar sind. Besonders problematisch wird dieser durch den Polymerisationsmechanismus vorgeprägte oder beim Trocknen erzeugte Gelanteil für eine definierte Vernetzung nach der Filmbildung aus der Schmelze.

Wie in der DE 2 455 133 bereits beschrieben, ist die Vernetzung von Schmelzhaftkleber-Beschichtungen durch energiereiche Strahlung ein elegantes Verfahren zur Erhöhung der Filmfestigkeit (Kohäsion). Wie alle radikalischen Vernetzungen führt auch diese zu unschmelzbaren Polymeren und muss daher nach der Extrusion durchgeführt werden. Ohne eine nachträgliche Vernetzung haben Schmelzhaftkleber-Beschichtungen nur eine geringe Festigkeit und sind daher wegen der für die Filmbildung aus der Schmelze erforderlichen eingeschränkten Kohäsion nur von geringer Qualität. Der für eine Vernetzung durch Elektronenstrahlen erforderliche Zusatz von z.B. einem mehrfach ungesättigten Monomer muss vor der Extrusion in die Schmelze eingearbeitet werden.

Für eine störungsfreie, wirtschaftliche Prozessführung und hohe Qualität der erzeugten Beschichtungen müssen alle vernetzenden Faktoren wie Mikrogelbildung, thermische oder mechanisch ausgelöste Gelbildung durch radikalische Vernetzung innerhalb des Polymers oder über die zugesetzten mehrfach ungesättigten Monomere sowie Vernetzung über funktionelle Gruppen innerhalb der Polymerketten oder mit den zugesetzten Dispersions-Stabilisatoren, die bei der anschließenden Belastung durch den Trocknungs- und Extrusionsprozess eine Gelbildung vor der Filmbildung auslösen, vermieden werden. Wünschenswert ist aus ökologischer Sicht außerdem ein Herstellverfahren dieser Schmelzhaftkleber, bei dem die Kon-

zentration des Polymeren in der wässrigen Phase möglichst hoch ist und möglichst geringe Mengen an mit Chemikalien verunreinigtem Wasser anfallen.

Wie die Verfahrensweise gemäß DE 24 55 133 gezeigt hat, lassen sich die dort beschriebenen gut abfiltrierbaren Polymer-Partikel in einem Konzentrationsbereich von 20 Gew.% - ca. 50 Gew.% in Dispersion herstellen. Durch Abtrennung des Polymeren vor dem Aufschmelzen mittels Filtration wird ein Anteil des störenden Stabilisators Polyvinylalkohol ausgewaschen. Die insgesamt anfallende Menge an chemisch verunreinigten Abwässern ist aber beträchtlich. Zudem ist der Filtrationsprozess kostenaufwendig. Außerdem verbleiben mehrere Gew.% anhaftendem Wassers mit Emulgatoren und polymerem Stabilisator im Filterkuchen. Das Ziel der Erfindung ist die Beseitigung bzw. Verminderung der oben aufgezählten Störfaktoren.

#### Beschreibung der Erfindung

Für die Polymerisation in wässriger Dispersion wird ein Herstellverfahren aufgezeigt, mit dem schmelzbare Polyacrylate in einem Konzentrationsbereich von 68 Gew%-87 Gew.% hergestellt werden können, die nach Abdampfen des Wassers z.B. in einem beheizten Knetet unter Unterdruck über eine Breitschlitzdüse mit vorgeschalteter Zahnradpumpe zu einem Haftklebfilm geformt werden. Anstelle des Kreters kann auch ein Extruder mit Entgasungszonen und Mischeinheiten oder eine Kombination beider Verfahren eingesetzt werden. Die Filme sind molekulardispers unvernetzt und entsprechen in ihrer Struktur weitgehend den aus homogener Phase z.B. den aus Lösung erzeugten hochwertigen Polyacrylatschmelzhaftklebefilmen. Sie werden vorzugsweise anschließend durch energiereiche Strahlung vernetzt. Trotz der hohen Verdampfungsenergie des Wassers kann dieses Verfahren mittels der hohen Feststoffkonzentration der Dispersionen durch Abdampfen des Wassers ökologisch wirtschaftlich gestaltet werden. Als Ausgangsstoffe dienen als Hauptbestandteile wasserunlösliche (Meth)Acrylester mit Seitenkettenlängen von C4 bis C14. Daneben können in geringerer Menge härtende Anteile wie (Meth)acrylester mit kürzeren Seitenketten oder copolymerisierbare Monomere wie Vinylacetat oder Styrol eingesetzt werden. In weiteren Anteilen können auch (Meth)acrylsäure



(Meth)acrylsäureamide oder andere copolymerisierbare Monomere mit funktionellen Gruppen mit verwendet werden. Zur Unterdrückung der Bildung von Mikrogel werden insbesondere radikalisch linear polymerisierende, in organischen Medien lösliche Initiatoren eingesetzt, die vor der Polymerisation in der Monomerphase gelöst werden. Damit der Schmelzbereich der Polymeren in einem Verarbeitungsbereich von 100 – 160 °C eingestellt werden kann, soll der Polymerisationsgrad durch Zusatz von Kettenlängenreglern begrenzt werden. Gängige Regler für radikalische Polymerisationen in Dispersion sind die Alkylthiole, insbesondere Dodekanthiol, oder Tetrabrommethan, die für diesen Zweck eingesetzt werden. Wegen der deutlichen Geruchsbelästigung und Toxizität werden diese Regler aber nicht bevorzugt für die erfindungsgemäßen Schmelzhaftkleber verwendet. Vorzuziehen sind Polymerkettenlängenbegrenzungen durch andere Regelmechanismen wie, z.B., das Einpolymerisieren von Fumarsäureestern, Styrol oder Vinylethern, insbesondere Cyclohexenylethern, in kleinen Mengen, die eine Einstellung des gewünschten Polymerisationsgrades ermöglichen. Geeignet ist auch der Zusatz geringer Mengen von Harzen bei der Polymerisation. Insbesondere hydrophile Harze, wie die stark sauren Kolophoniumharz- Säuren, zeigen eine gute Reglerwirkung, ohne die Dispersion zu destabilisieren, so dass in Anwesenheit von ca. 1 Gew.% - 5 Gew.% dieser Klebharze in der Monomermischung gelfreie, schmelzbare Haftkleber in stabiler Dispersion hergestellt werden können, die frei von toxischen und geruchsintensiven Restmengen an Reglern sind.

Als Stabilisatoren für die Polymerisation in wässriger Dispersion werden insbesondere Kombinationen von wasserlöslichen Polymeren mit anionischen Emulgatoren eingesetzt. Wasserlösliche Polymere, die in der Schmelze der Polyacrylate mit ihren funktionellen Gruppen thermische Vernetzungen auslösen können, wie dies z.B. bei Carboxyl- und Hydroxylgruppen möglich ist, sind für diesen Zweck ungeeignet. Bewährt haben sich Polyacrylamide und andere wasserlösliche Polymere mit Amidfunktionen wie z.B. Polyvinylpyrrolidon. Die Polymerisationsgrade dieser Stabilisatoren sind vorzugsweise niedrig eingestellt, da hohe Polymerisationsgrade die Gelbildung unter thermischer Belastung fördern.

Als anionische Emulgatoren sind die gängigen alkylsulfonsauren Salze, wie sie üblicher Weise für die Emulsionspolymerisation von Acrylderivaten verwendet werden, nur bedingt geeignet. Gut geeignet sind z.B. wasserlösliche Salze von sulfatierten Ölsäurederivaten wie das Na-Salz von sulfatiertem Ölsäure-dibutylamid, dessen Einsatz stabile schaumarme Dispersionen ergibt, aus denen das Wasser ohne stärkere Schaumbildung abgedampft werden kann. Zur weiteren Stabilisierung der Dispersionen können insbesondere bei der Verwendung von Klebharzen als Regler nichtionische Emulgatoren zusätzlich verwendet werden.

Die Teilchengrößenverteilung der Polyacrylat-Dispersionen, die mit den oben genannten Initiatoren, Reglern, Stabilisierungsmitteln und Emulgatoren hergestellt werden, ist zumindest bimodal. Neben einem Perlpolymer mit Teilchendurchmessern im Bereich von ca. 10  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$  liegt ein Emulsionspolymer mit Teilchendurchmessern im Bereich von ca. 0,1  $\mu\text{m}$  – 2  $\mu\text{m}$  vor. Die Mengenverteilung zwischen diesen Bereichen und die Teilchengrößen innerhalb der Bereiche können durch die Qualität der Stabilisatoren und Emulgatoren und deren Mengenverhältniszueinander gesteuert werden. Auf diese Weise können Feststoffkonzentrationen bis in den Bereich 68 Gew.% - 87 Gew.% in den Dispersionen polymerisiert werden.

Nach Abdampfen des Wassers, vorzugsweise unter Unterdruck in den Entgasungszonen von Extrudern oder in beheizbaren Knetern, werden dem Polymer vor der Extrusion durch eine Breitschlitzdüse monomere multifunktionelle Acrylate mit verhältnismäßig hohem Molekulargewicht und entsprechend niedrigem Dampfdruck in Mengen von 0,1 Gew.% - 7 Gew.% mittels geeigneter Mischelemente zugemischt werden, die nach der Verfilmung mittels Breitschlitzdüse oder Walzen mit einer  $\beta$ -Strahlendosis im Bereich von 10 k Gy – 80 k Gy eine ausreichende Vernetzung des Haftklebefilms ermöglichen. In gleicher Weise können zur Erhöhung der Klebkraft dem Polymer bis zu 35 Gew.% Klebharze und Alterungsschutzmittel in einer Menge, die die Strahlenvernetzung nicht zu stark einschränkt, zugemischt werden.

Außerdem können die klebtechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schmelzhaftkleber durch Zumischen von Füllstoffen, wie Titandioxid und anderen

anorganischen oder organischen Materialien, die entsprechend dem Stand der Technik bei Haftkleberzubereitungen üblich sind, oder Weichmachern wie z.B. Dioctylphthalt oder Zitronensäureestern verändert werden. Als geeignete Faserstoffe haben sich zur Erhöhung der Kohäsion Kurzphasen (1 mm – 3 mm Faserlänge) von Polyestern oder Cellulose in Mengen von 0,5 Gew.% - 4 Gew.% bez. Feststoff als geeignet erwiesen. Diese Zusätze können in trockner Form in die Dispersionen eingemischt werden oder nach dem Entziehen des Wassers durch Mischaggregate in die Schmelze eingearbeitet werden. Kautschukartige Füllstoffe können z.B. in Form von Naturkautschuk-Latex oder Kunstkautschuk-Dispersionen, wie Butadien/Styrol-Latices etc. in die Schmelzhaftkleber-Dispersionen vor dem Wasserentzug in Mengen bis zu ca. 70 Gew.% eingemischt werden. Falls hierbei Agglomerationen wegen Unverträglichkeit auftreten, kann dies durch Neutralisation oder Einstellung eines schwach basischen pH Werts der Schmelzhaftkleber-Dispersionen mit Ammoniak oder basischen Puffermedien beseitigt werden. Die erfindungsgemäße Herstellung von Haftklebefilmen auf Basis von (Meth)Acrylaten beruht nach den vorangegangenen Erläuterungen auf den folgenden Verfahrensschritten:

1. Herstellung von haftklebenden, vernetzungsfreien, schmelzbaren Polyacrylaten in hoch konzentrierter wässriger Dispersion.

#### Zusammensetzung der monomeren Ausgangsstoffe:

99,5 Gew.% (Meth)acrylester mit Esterresten von C4-C12 einzeln oder im Gemisch, 0,1 Gew.% - 10 Gew.% (Meth)acrylsäure sowie härtende Monomere, wie (Meth)acrylester mit C1-C3, Styrol oder Vinylacetat in Anteilen bis zu 40 Gew.%. Zusätzlich können weitere copolymerische Monomere mit funktionellen Gruppen wie Amid- oder Nitrilgruppen enthalten sein.

#### Zusammensetzung der Stabilisatoren:

Als Dispersionsstabilisatoren werden wasserlösliche Polymere, vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon, in Mengen von 0,1 Gew.% - 4 Gew.%, anionische Emulgatoren von 0,05 Gew.% - 2 Gew.% und nichtionische Emulgatoren bis zu 4 Gew.% bez. auf die

Monomeren einzeln oder vorzugsweise im Gemisch in einer Gesamtmenge bis 4 Gew.% bez. auf Monomere eingesetzt.

#### Durchführung der Polymerisation:

Es wird eine Keimphase hergestellt, die 20 Gew.% - 50 Gew.% der Monomeren und die gesamte wässrige Phase mit den Stabilisatoren enthält. Der Initiator wird in einer Menge von 0,1 Gew.% - 0,8 Gew.% bez. auf die gesamte Monomerphase in den Monomeren der Startphase gelöst. Der Regler bzw. die entsprechenden Comonomeren werden ebenfalls in der Monomerphase der Keimphase in einer Menge von 0,2 Gew.% - 20 Gew.% bez. auf die gesamte Monomermenge gelöst. Anschließend wird die Polymerisation unter den für Polymerisationen in wässriger Dispersion üblichen Bedingungen durchgeführt und nach Ausbildung der polymeren Keimphase werden die weiteren Monomeren zudosiert bis eine Polymerkonzentration von bis zu 87 Gew.% in der wässrigen Dispersion erreicht ist und der Restmonomergehalt bis unter 0,5 Gew.% bez. Polymer gesunken ist. Beim Eindosieren der Monomeren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, härtende Monomere wie z.B. Styrol zumindest in Anteilen getrennt von der Monomermischung einzudosieren und dadurch als Seitenketten aufzupfropfen. Damit wird das Fließverhalten der Schmelze verbessert. Neben dieser Fahrweise kann auch die gesamte Monomermenge und der Regler in der wässrigen Phase mit den Stabilisatoren dispergiert werden und unter Zudosieren des Initiators eine Keimphase erzeugt werden, in die weitere Monomerdispersion eindosiert wird. Die Polymerisation verläuft im Temperaturbereich zwischen ca. 50°C – 95°C innerhalb von ca. 4 – 10 h. Abhängig von der Reaktionsführung, der Initiatorkonzentration und dem Reglergehalt werden rel. Viskositäten (25,00°C) in Toluollösungen des getrockneten Polymers im Bereich von 1,400 – 5,600 eingestellt.

Die Teilchengrößen können abhängig von Reaktionsführung und Stabilisatorsystem über mehrere Bereiche von ca. 1µm Ø bis ca. 1mm Ø verteilt sein.

#### 2. Herstellung der Haftklebefilme.

Entfernung der wässrigen Phase:

Das Abdampfen des Wassers geschieht entweder in Doppelschneckenextrudern mit Unterdruck – Entgasungssektionen oder in beheizbaren Knetern mit Unterdruckentgasung entsprechend dem Stand der Technik. Eine teilweise Aufkonzentration der Dispersionen in Stripp- oder Knetaggregaten mit Unterdruck – Entgasung kann vorgeschaltet sein.

Zumischen von Klebharzen, Füllstoffen und vernetzenden Bestandteilen:

Die Klebharzgranulate und Füllstoffe (s.o.) können in Mischzonen der Extruder oder als Dispersionen in das Polymer eingearbeitet werden. Die Klebharzanteile können bis zu 40 Gew.% bez. auf Feststoff, vorzugsweise 10 Gew.%- 30 Gew.% betragen. Ein Zusatz von Klebharzdispersionen in das wässrige System ist zwar möglich, wird aber wegen der damit verbundenen Erhöhung des Anteils von Wasser und Stabilisatorhilfsstoffen sowie erhöhten Rohstoffkosten nicht bevorzugt. Zusätze von Weichmachern zur Erhöhung des Tack oder zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit sind ebenfalls möglich.

Die für die Strahlenvernetzung förderlichen mehrfunktionellen (Meth)acrylate, wie z.B. Trimethylolpropantriacyrlat oder Polypropylenglykoldiacrylat werden wie die Harzanteile in Mischsektionen der Extruder nach Entfernen des Hauptanteils an Wasser in das Polymer eingearbeitet. Gleiches gilt für Sensibilisatoren für die UV-Vernetzung, falls diese nicht bereits als copolymerisierbare Photoinitiatoren in das Polymer bei der Polymerisation eingebaut wurden.

Filmbildung und Strahlenvernetzung:

Für die Filmbildung wird die Extrusion über Breitschlitzdüse mit vorgeschalteter Zahnradpumpe bevorzugt. Die Temperatur der Schmelze liegt vorzugsweise im Bereich 120° C – 140°C. Zur Verringerung der Filmdicke kann eine Reckzone nachgeschaltet sein. Eine Filmformung über Walzennipp mit vorgeschalteter Dosierextrusion ist ebenfalls entsprechend dem bereits bestehenden Stand der Technik möglich. Restmengen an Wasser können thermisch oder mittels Hochfrequenz- bzw. Mikrowellentrockner aus dem Film entfernt werden. Die Strahlenvernetzung

erfolgt, falls erforderlich, entsprechend dem Stand der Technik mittels UV-Strahlung im Bereich von ca.  $2 \text{ J/cm}^2$  –  $10 \text{ J/cm}^2$  Absorption bzw.

10 kGy – 100 kGy Elektronenstrahlung. Der Gelanteil ( in Toluol ( $20^\circ\text{C}$ ) unlöslicher Anteil des Feststoffs) liegt nach der Strahlenvernetzung zwischen ca. 10 Gew.% - 80 Gew.%. In Ausnahmefällen, bei denen für den Anwendungszweck keine höhere Kohäsivität der Haftklebefilme gefordert wird, kann auf eine Vernetzung und die dafür erforderlichen Hilfsstoffe verzichtet werden.

Es können entsprechend dem Stand der Technik für die Verarbeitung von Schmelzhaftklebern einseitig haftende sowie beidseitig haftende Bänder oder Stanzlinge hergestellt werden.

Im Anschluss wird die Erfindung an Beispielen erläutert.

## Experimenteller Teil

### Beispiel 1

Die Polymerisation der Dispersion wird in einer 2,5 L Glasapparatur, ausgerüstet mit Ankerrührer, Thermometer, Rfl.-Kühler, Stickstoffeinleitrohr und Dosiervorlage durchgeführt.

Zur Herstellung der Keimphase werden 66,82g 2 Ethylhexylacrylat, 66,82 g n-Butylacrylat, 5,72g Methylmethacrylat und 2,14g Methacrylsäure sowie 18,5g eines sauren Klebharz ( Resin 731 D SZ 156 Fa Abieta) und 5,1g eines Azoinitiators (Vazo 67 Fa Du Pont) zu einer klaren Lösung gemischt und in 150 g Wasser (entionisiert), das 4,2 g anionischen Emulgator (Lutensit AFK Fa BASF ) 8,2 g nichtionischen Emulgator (Lutensol AT 50 Fa BASF) und 8,5 wasserlöslichen polymeren Stabilisator (Kollidon 25 Fa BASF) enthält, dispergiert.

Nach Inertisierung durch Spülung mit Stickstoff wird die Keimphase bei 67°C initiiert und in einem Temperaturbereich von 67°C – 76°C innerhalb 20 min polymerisiert. Danach wird ein Monomergemisch aus 330,54 g n-Butylacrylat, 330,54 g 2 Ethylhexylacrylat, 28,28 g Methylmethacrylat und 10,57 g Methacrylsäure innerhalb 80 min bei einer Reaktionstemperatur von 72°C in das polymerisierende Gemisch eidosiert. Nach einer Reaktionszeit von 6 h wird die erhaltene Polymerdispersion auf RT abgekühlt.

Der Gehalt an Polymer beträgt 84,5 Gew. %.

Der Gehalt an Restmonomer beträgt 0,8 Gew. % bez. auf Feststoff.

Die Teilchengrößenverteilung liegt in einem Bereich von 12 µm – 50 µm Ø, der ca. 70 Gew. % des Polymers beträgt, wobei der Hauptanteil in diesem Bereich bei ca. 15 µm Ø liegt. Der restliche Anteil an Polymer liegt in einem Teilchengrößenbereich zwischen ca. 0,5 µm – 5 µm Ø.

Die Dispersion wird in einem 3 L vakuumfesten Laborkreter, ausgerüstet mit Sigma-schaufeln, Kondensationsfalle und Vakuumpumpe entwässert. Dabei werden zu Beginn unter Kneten der pastenartigen Dispersion eine Temperatur 90°C und ein Unterdruck von 200 mbar eingestellt, die im Verlauf von 25 min auf 150°C und 50 mbar Unterdruck gesteigert werden. Es resultiert eine wasserklare nahezu farblose, homogene molekulardisperse Schmelze.

Aus 0,5 g des entwässerten Polymers wird in 50 ml Toluol eine wasserklare, gelfreie Lösung hergestellt und daraus die rel. Viskosität bestimmt. Sie beträgt 2,533 bei 25°C.

Die Schmelze wird mittels Förderdruck einer Zahnradpumpe in einer Breitschlitzdüse (80 mm Breite) bei 140 °C zu einem Film von 50 µm Dicke geformt und auf einer mit Haftvermittler ausgerüsteten Mylar-Folie ( 27 µm ) verankert.

Die klebtechnischen Werte werden mittels Verklebungen auf geschliffenen Stahlplatten (V4A, Körnung 240) geprüft.

Klebkraft 180° Abzugswinkel 300 mm /min : 12 N / cm unter Kohäsionsbruch des Haftklebefilms.

Zeitstandwert bei 23°C Verklebungsfläche 13 x 20 mm<sup>2</sup> : 3 min mit Kohäsionsbruch des Haftklebefilms.

### Beispiel 2

Die Herstellung einer Schmelzhaftkleber-Dispersion wird wie im Beispiel 1 beschrieben wiederholt. Nach dem Entzug des Wassers werden in die Schmelze 1 Gew.% bez. auf Polymer Polyethylenglycol 600 Diacrylat ( Fa Cray Valley), 9 Gew.% bez. auf Polymer Glycerinester eines hydrierten Kolophonharzes (Foral 85, Firma Hercules) und 18 Gew.% eines aromatischen KW-Harzes (Norsolene M 1080, Fa



Cray Valley) im Knetter zugemischt. Anschließend wird die Schmelze, wie im Beispiel 1 beschrieben, zu einem Klebband-Muster verarbeitet. Anschließend wird die Haftkleberschicht durch die Folie hindurch mit 70 kGy Elektronenstrahlung vernetzt.

Klebtechnische Werte:

Klebkraft (s.o.): 5,5 N/cm ohne Kohäsionsbruch

Zeitstandwert (s.o.): 950 min mit Kohäsionsbruch

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schmelzhaftklebern aus wässrigen Dispersionen auf Polyacrylatbasis und daraus hergestellte haftklebende Artikel, dadurch gekennzeichnet, dass hochkonzentrierte wässrige Dispersionen mit Polymergehalten zwischen 68 Gew.% - 87 Gew.% an gelfreien molekulardispers schmelzbaren Polymereteilchen mit zumindest bimodaler Größenverteilung in Größenbereichen zwischen  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  –  $1000\text{ }\mu\text{m}$   $\varnothing$  erzeugt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem 99,5 Gew.% - 60 Gew.% (Meth)acrylester mit Esterresten von C4 – C12 einzeln oder im Gemisch, 0 Gew.% - 10 Gew.% (Meth)acrylsäure oder – amide sowie bis zu 40 Gew.% härtende Monomere, wie (Meth)acrylester oder Vinylester mit Esterresten C1 – C3, Styrol oder andere copolymerisierbare Monomere mit funktionellen, thermisch ausreichend stabilen Gruppen wie Amid oder Nitrilgruppen als Monomere eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2, bei dem als Stabilisatoren für die Dispersionsherstellung wasserlösliche, bei der Schmelztemperatur stabile Stoffe, vorzugsweise Amidgruppen tragende kurzkettige Polymere und nichtionische sowie anionische schaumarme Emulgatoren in einer gesamt Konzentration bis zu 4 Gew.% eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 3, bei der die Kettenlängen des Polymers durch Anwesenheit von Kettenlängen regelnden Substanzen während der Polymerisation begrenzt werden, vorzugsweise durch Comonomere aus der Gruppe der Vinylether, vorzugsweise Cyclohexenylethern, Fumar- oder Maleinestern sowie durch Styrol oder durch hydrophile Kolophoniumharze in Mengen bis zu 10 Gew.% bez. Polymer.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 4, bei dem die Polymerisation mit linear polymerisierenden, wasserunlöslichen, im Monomergemisch löslichen Initiatoren,

100 kGy Elektronenstrahlung vernetzt wird, so dass ein unlöslicher Anteil bis zu 95 Gew.% Acrylatpolymer entsteht.

11. Verwendung der Schmelzhaftkleber gemäß einem der Ansprüche 1 – 10 zur lösemittelfreien Herstellung von einseitig bzw. beidseitig haftklebrig ausgerüsteten Bändern oder Stanzlingen.

## Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Schmelzhaftklebern aus wässrigen Dispersionen auf Polyacrylatbasis und daraus hergestellte haftklebende Artikel, dadurch gekennzeichnet, dass hochkonzentrierte wässrige Dispersionen mit Polymergehalten zwischen 68 Gew.% - 87 Gew.% an gelfreien molekulardispers schmelzbaren Polymereteilchen mit zumindest bimodaler Größenverteilung in Größenbereichen zwischen  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  –  $1000\text{ }\mu\text{m}$   $\varnothing$  erzeugt werden.



Creation date: 03-24-2004  
Indexing Officer: TROBINSON - TERRI ROBINSON  
Team: OIPEBackFileIndexing  
Dossier: 09814625

Legal Date: 05-30-2001

No.	Doccode	Number of pages
1	CTMS	1

Total number of pages: 1

Remarks:

Order of re-scan issued on .....